

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560087

研究課題名(和文)自律型原子モデリングと原子構造不安定解析による強誘電材の劣化メカニズムの解明

研究課題名(英文) Study of degradation mechanism of ferroelectric materials by means of autonomic atomistic modeling and atomic-structure instability analysis

研究代表者

梅野 宜崇 (Umeno, Yoshitaka)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：40314231

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：強誘電材料における分極スイッチングの劣化メカニズムを明らかにするため、ドメイン壁移動に及ぼす結晶欠陥などの影響を明らかにするとともに、電場・外力重畳条件下でのマルチフィジックス効果についても検討した。リファレンスデータ生成・パラメータ最適化・関数の自己診断とリファレンスデータ再生プロセスからなる、原子間ポテンシャルを半自動的に構築するアルゴリズムを開発した。分子動力学法により、キンクや酸素空孔、外部電場作用がドメイン壁移動の臨界応力に著しい変化をもたらすことを示した。さらに、原子レベル不安定モード解析により、欠陥周りに生成される潜在的な不安定モードが活性化するメカニズムを示した。

研究成果の概要(英文)：To clarify the mechanism of degradation in domain switching performance in ferroelectric materials, we have investigated the effect of defects on the domain wall motion and the interplay between external electric field and mechanical loading. We have developed a new scheme of semi-automatic building of interatomic potentials, which consists of reference data generation, parameter optimization, self-monitoring of potential validity and regeneration of reference data. With molecular dynamics simulations we have presented strong effects of kinks, vacancies and electric fields on the critical stress for domain wall motion. With atomistic-level instability mode analyses we have also shown the mechanism of the activation of latent instability modes created around defects.

研究分野：計算材料科学，材料力学

キーワード：原子モデリング 強誘電体 マルチフィジックス

1. 研究開始当初の背景

(1) 強誘電材料は、電荷をもった原子が対称点からずれた位置で安定となることで自発的な電気分極を有し(分極状態が安定)、高速・低消費電力の不揮発性メモリデバイス(FeRAM)に応用されている。また強誘電材は圧電性を持つため、MEMS アクチュエータ、センサ、振動回収発電(Energy Harvesting)など様々な応用が精力的に進められている。このように強誘電材料は極めて有用かつ応用範囲の広い材料であるが、作動中の外力・電界の繰り返し負荷により微視的構造変化が生じ、機能劣化することが問題となっている。

(2) 機能劣化は、ドメイン壁(DW)移動による分極スイッチングに及ぼす結晶欠陥や界面の影響が大きく関与していると考えられている。例えば、欠陥にトラップされた電荷によりドメイン壁の運動が阻害されることで分極反転性能が悪化すると言われている。すなわち、強誘電材の機能劣化メカニズムを理解するためには原子レベルの微視的構造変化機構を明らかにする必要があるが、これは実験だけでは困難であり、またシミュレーションによるアプローチも乏しく、完全な解明には至っていない。

2. 研究の目的

(1) 強誘電体材料のドメイン壁移動の原子モデルシミュレーションを行い、ドメイン壁の運動に及ぼす欠陥や温度等の影響を原子レベルから明らかにする。また、外部電場・機械的負荷重畳条件下でのシミュレーションを実施し、マルチフィジックス効果(機械的ひずみと電気分極の相互作用)を明らかにする。

(2) 強誘電体のようにマルチフィジックス現象(機械的ひずみと電気分極の相互作用)が生じる系に対し、高精度かつ環境非依存性に優れた原子間ポテンシャル関数を半自動的に生成するアルゴリズム(自律的原子モデリング法)を開発する。

(3) 原子レベルの構造変化の発現機構を明らかにするため、原子構造不安定モード解析法を用いて、欠陥近傍に形成される潜在的な不安定モードとその活性化メカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 自律的原子モデリング法の開発では、実数型遺伝的アルゴリズムを用いたパラメータフィッティングをベースとして、途中生成された関数の自己評価を行い、それをフィードバックさせて新たなリファレンスデータ生成・再フィッティングを繰り返すアルゴリズムの構築を行う。

(2) 強誘電体材料の変形過程の原子シミュレ

ーションについては、ドメイン壁を含む強誘電体モデルを設定し、外部より機械的負荷を与えることでドメイン壁移動シミュレーションを行う。欠陥を含むモデルを設定し、ドメイン壁移動が欠陥により抑制あるいは促進されるメカニズムを解明する。

(3) (2)に加え、外部荷重・外部電場重畳条件下のシミュレーションを行い、外力と電場の複合負荷によって生じる相互作用、その異质性などを明らかにする。

(4) 原子構造不安定モード解析による変形機構の解明については、界面など欠陥を含むモデルを設定し、系の全自由度に関するヘッシアン行列の固有値計算を行うことで、欠陥近傍に形成される潜在的な不安定モードを求める。その後温度・外力を負荷し、潜在的な不安定モードが活性化することにより異なった原子レベル変形に至る過程を観察する。

4. 研究成果

(1) 自律的原子モデル構築法の確立 図1に示すようなアルゴリズムを開発した。すなわち、まず適当な構造(代表的な結晶構造)に対して、原子に適当なランダム変位を与えてエネルギー、原子に働く力、応力を第一原理計算により求め、これらをリファレンスデータとして、あらかじめ決定しておいた原子間ポテンシャル関数形のパラメータを最適化(実数型遺伝的アルゴリズム)する。次にこのポテンシャルを分子動力学解析等に適用し、その妥当性を自己診断する(例えば、

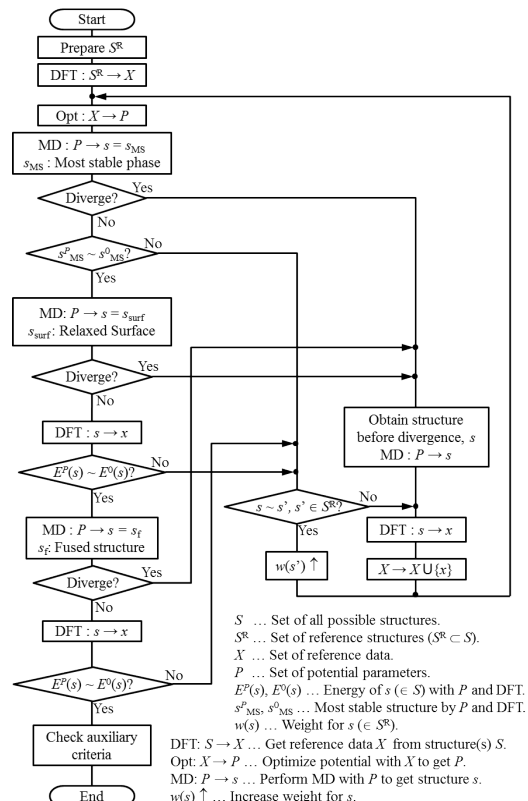


図1 自律的原子モデル構築法アルゴリズム。

非物理的な構造への相転移の有無などを検証). 妥当性が低いと診断された場合には, 対応する構造に対してリファレンスデータを拡充し, 再フィッティングを行う. このループを繰り返すことで, 最終的に高信頼性が環境非依存性に優れたポテンシャルを生成するアルゴリズムを確立した. これにより, 代表的な強誘電体である BaTiO_3 (チタン酸バリウム) 等の高精度なポテンシャル関数の作成に成功し, ドメイン壁構造が高い精度で再現できることを確認した. なおこのアルゴリズムは強誘電体以外にも一般的に適用可能である. 実際, 本課題の計画には含まれていなかったが工業的に重要な SiC, ネオジム磁石, イットリア安定化ジルコニアなどの材料についても良好なポテンシャルの作成に成功した. これらは本研究課題の遂行に伴って得られた波及的な成果と考える. こうして確立したポテンシャル作成技術は世界のトップレベルにあると自負している.

(2) 強誘電体のドメイン壁移動メカニズムの解明: 欠陥の影響 PbTiO_3 (チタン酸鉛) の 90° ドメイン壁を主な対象とし, ドメイン壁移動に及ぼす欠陥構造の影響を分子動力学解析によって検討した. 図2に示すように, ドメイン壁がキंक構造を有する場合, ドメイン壁移動に要するせん断応力は大き

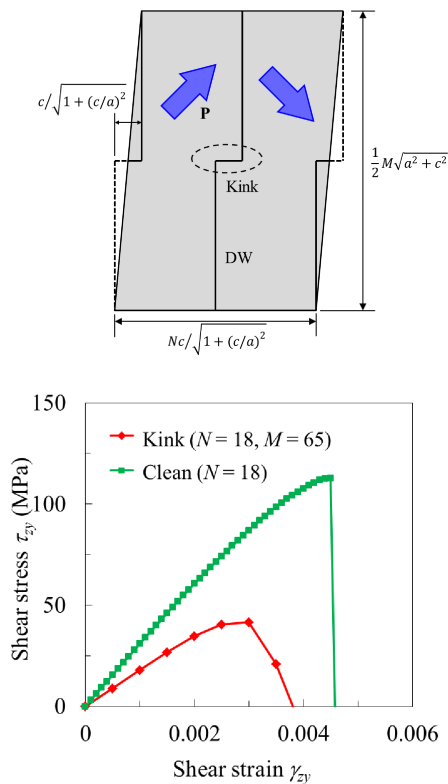


図2 キंकを有するDW移動の解析結果.

く下がること示された. 逆に, 図3に示すようにドメイン壁近傍に空孔(酸素空孔)が存在する場合, 臨界せん断応力が大きく上昇

する, すなわちドメイン壁移動が著しく阻害されることが明らかとなった. ドメイン壁移動に対する欠陥の影響を原子レベルから明らかにした研究はこれまでになく, 世界に先駆けた成果である.

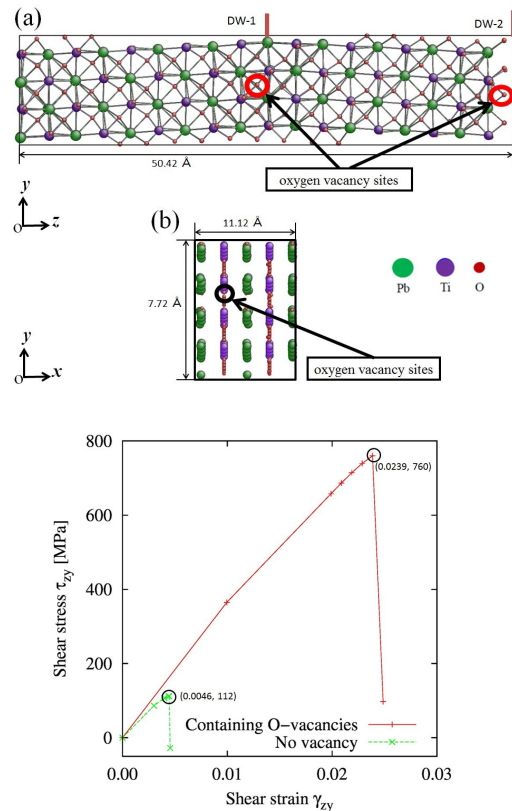


図3 空孔を有するDW移動の解析結果.

(3) 強誘電体のドメイン壁移動メカニズムの解明: 電場・外力重畳条件 図4は, 90° ドメイン壁を xy 平面に平行に配置したモデルで, z 軸 (ドメイン壁に垂直) および y 軸 (分極回転軸に垂直) に外部電場をかけた状態で, せん断応力を負荷した場合の応力-ひずみ関係である. いずれの場合も, 外部電場負荷によって応力-ひずみ関係が変化し, 結果としてドメイン壁移動の臨界せん断応力も変化していることがわかる. 注目すべきは電場の負荷方向による影響の程度である. ドメイン壁と垂直に電場を負荷した場合にはその影響は小さいが, ドメイン壁に沿う方向 (y 軸方向) に電場を負荷した場合には影響が顕著である. 両者の影響度合いを比較すると一桁ほどの違いがある. このように, 電場・外力重畳条件では両者の相互作用 (マルチフィジックス効果) が大きく現れ, 異方性も強いことが明らかとなった.

(4) 潜在的不安定モードの活性化メカニズムの解明 界面を導入したモデルに外力を負荷し, その過程における原子レベル不安定モードを計算し, その変化を調べた. 熱揺動を取り除いた 0 K の解析 (準静的外力負荷) で, 臨界応力近くになると複数の不安定モード

(小さな固有値に対応する固有ベクトル)が
 発現するが,有限温度を与えるとこれらの不安
 定モードのいずれかが活性化する形で,異
 なった不安定変形に至ることがわかった.す
 なわち,構造的欠陥の存在と外力作用の影響
 により不安定モードが形成され,外乱によっ
 てこれらのうちいずれか,あるいは複数の

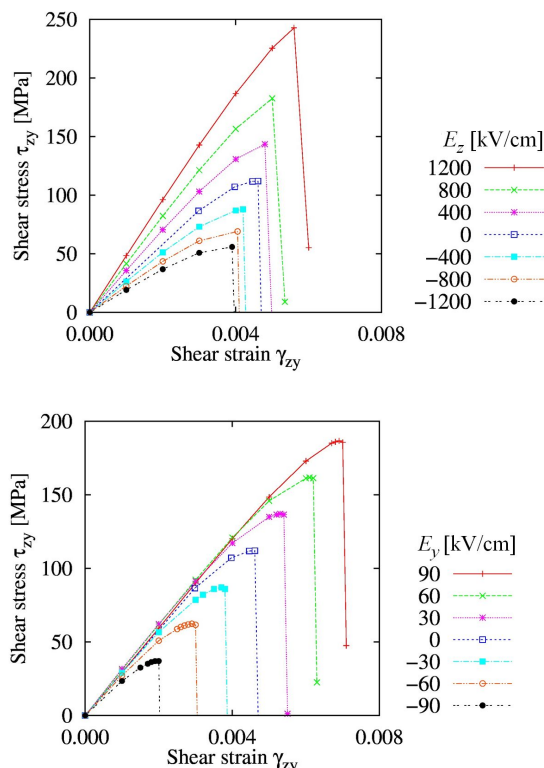


図4 DW移動のマルチフィジックス効果.

モードの組み合わせによる不安定変形モード
 に対応した変形が生じることを示した.なお,
 本解析手法は,分子動力学解析等で明らか
 とならない潜在的な不安定モードを厳密
 に評価できるという点で,原子レベルの構造
 変化のメカニズムを明らかにするうえで強
 力なツールであり,その有用性が再確認され
 た.本研究課題としたドメイン壁問題にとど
 まらず,様々な材料や微小構造の変形問題に
 展開することが期待される.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 2 件)

Y. Umeno, W. Nöhring, A.M. Iskandarov and E. Bitzek, Atomistic model analysis of local and global instabilities in crystals at finite temperature, Key Engineering Materials, Vol. 592-593, 2014, pp.39-42. (<http://www.scientific.net/KEM.592-593.39>)

A. Kubo, J.-M. Albina, Y. Umeno, Atomistic study of stress-induced switching of 90-degree ferroelectric domain walls in PbTiO₃: size,

temperature, and structural effect, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, Vol. 21, 2013, 65019.

(doi:10.1088/0965-0393/21/6/065019)

[学会発表](計 9 件)

Y. Umeno and A. Kubo, Effect of defect and electric field on stress-induced domain switching in PbTiO₃: A Molecular dynamics study, ACEX2015: 9th International Conference on Advanced Computational Engineering and Experimenting, 2015.6.29-7.2, Munich, Germany.

Y. Umeno, X. Li and A. Kubo, Molecular dynamics simulation of domain wall switching of PbTiO₃: Effect of defect and electric field, ISPMA13: 13th International Symposium on Physics of Materials, 2014.8.31-9.4, Prague, Czech Republic.

Y. Umeno, A. Kubo, A.M. Iskandarov, Atomistic modeling of functional materials: Interatomic potential development for metals, oxides and magnetic materials, ISAM4-2013: International Symposium on Atomistic Modeling for Mechanics and Multiphysics of Materials, 2013.7.22-24, Tokyo, Japan.

Y. Umeno, W. Nöhring, A.M. Iskandarov, A. Kubo, E. Bitzek, Analysis of global instability mode in atomistic model, SES (Society of Engineering Science) 50th Annual Technical Meeting and ASME-AMD Annual Summer Meeting, 2013.7.28-31, Providence, RI, USA.

W. Nöhring, E. Bitzek, Y. Umeno, Atomic scale analysis of structural instability in nanostructures, ICMM3-EMMC13: 3rd International Conference on Material Modelling incorporating the 13th European Mechanics of Materials Conference, 2013.9.8-11, Warsaw, Poland.

Y. Umeno, W. Nöhring, A. Iskandarov, E. Bitzek, Structural instability in atomistic level: Analysis of ideal strength and global instability mode, ASME2013 International Mechanical Engineering Congress & Exposition, 2013.11.15-21, San Diego, CA, USA.

Y. Umeno, W. Nöhring, A. Iskandarov, E. Bitzek, Atomistic model analysis of local and global instabilities in crystals at finite temperature, MSMF-7: 7th International Conference on Materials Structure & Micromechanics of

Fracture, 2013.7.1-3, Brno, Czech Republic.

久保淳, 梅野宜崇, 外部応力による PbTiO₃ ドメインウォール移動の分子動力学解析: 温度効果およびキンクに関する影響, 第 17 回分子動力学シンポジウム, 2012.6.5, 東京大学生産技術研究所.

Y. Umeno, J.-M. Albina, A. Kubo, Atomistic simulation of domain wall motion in perovskite PbTiO₃ using ab initio based shell-model potential, MMM2012: 6th International Conference on Multiscale Materials Modeling, 2012.10.15-19, Biopolis, Singapore.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cmsm.iis.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梅野 宜崇 (UMENO, Yoshitaka)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号: 40314231

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし